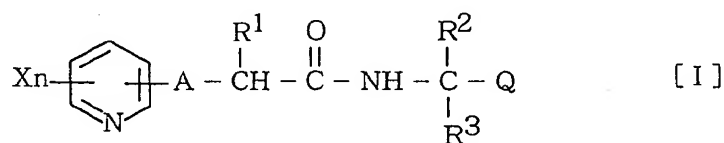




(51) 国際特許分類6 C07D 213/64, 213/65, 213/68, 213/70, A01N 43/40	A1	(11) 国際公開番号 WO99/33810 (43) 国際公開日 1999年7月8日 (08.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05816 (22) 国際出願日 1998年12月22日 (22.12.98) (30) 優先権データ 特願平9/366367 1997年12月24日 (24.12.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) クミアイ化学工業株式会社 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] イハラケミカル工業株式会社 (IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] 〒110-0008 東京都台東区池之端一丁目4番26号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 増田勝美(MASUDA, Katsumi) [JP/JP] 柴山 淳(SHIBAYAMA, Atsushi) [JP/JP] 松本克則(MATSUMOTO, Katsunori) [JP/JP] 米倉範久(YONEKURA, Norihisa) [JP/JP] 〒437-1213 静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1 株式会社 ケイ・アイ研究所内 Shizuoka, (JP)		古瀬勝美(FURUSE, Katsumi) [JP/JP] 〒439-0031 静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地 Shizuoka, (JP) 熊倉和夫(KUMAKURA, Kazuo) [JP/JP] 〒438-0834 静岡県磐田郡豊田町森下532番地の1 Shizuoka, (JP) 村松憲通(MURAMATSU, Norimichi) [JP/JP] 〒436-0088 静岡県掛川市葛ヶ丘3丁目15番地の11 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PYRIDYLOXY(THIO)ALKANOIC ACID AMIDE DERIVATIVES AND AGRICULTURAL/HORTICULTURAL BACTERICIDES (54) 発明の名称 ピリジルオキシ (チオ) アルカン酸アミド誘導体及び農園芸用殺菌剤 <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: right;">(I)</div> (57) Abstract Pyridyloxy(thio)alkanoic acid amide derivatives represented by general formula (I): wherein X represents hydrogen, C ₁₋₆ alkyl, C ₁₋₄ haloalkyl, etc.; n is an integer of 1 to 4; R ¹ represents hydrogen, C ₁₋₆ alkyl, etc.; R ² and R ³ independently represent each C ₁₋₆ alkyl, C ₂₋₆ alkenyl, etc.; Q represents C ₂₋₆ alkyl, ethynyl, -COR ⁴ (wherein R ⁴ represents C ₁₋₆ alkyl, etc.) or -CH(OH)R ⁵ (wherein R ⁵ represents C ₁₋₆ alkyl, etc.); and A represents oxygen or sulfur. The bactericides have high preventive effects on rice blast, etc., and moreover, are featured by causing no chemical injury to crops and being excellent in residual effectiveness and resistance to rainfall.		

一般式 [I]



[式中、Xは水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基等を表し、nは1～4の整数を表し、 R^1 は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基等を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル基等を表し、Qは $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキル基、エチニル基、基- COR^4 (R^4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基等を表す。)又は基- $\text{CH}(\text{OH})\text{R}^5$ (R^5 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基等を表す。)を表し、Aは酸素原子又は硫黄原子を表す。]にて示されるピリジルオキシ(チオ)アルカン酸アミド誘導体及び農園芸用殺菌剤を提供するものである。

本発明の農園芸用殺菌剤は、イネいもち病などに対して高い防除効果を有し、しかも、作物に薬害を生ずることなく、残効性、耐雨性に優れるという特徴をも併せ持っている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE ギルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジラランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明細書

ピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体及び農園芸用殺菌剤

[技術分野]

本発明は、文献未記載の新規化合物であるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体及びこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関するものである。

[背景技術]

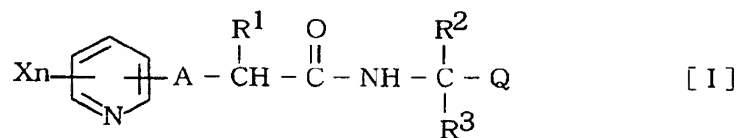
特開平5-286937号公報、特開平6-306050号公報明細書には、ピリジルオキシカルボン酸アミド誘導体が殺菌活性を有する事が開示されている。しかしながら、本発明化合物については全く記載されていない。

近年、農園芸用殺菌剤の多用により薬剤に対する耐性菌が出現し、既存の薬剤では十分な殺菌活性を示さないことがある。また、環境問題から低濃度で効率良く有害菌を防除できる新しい殺菌剤が求められている。そこで本発明は、新規かつ優れた殺菌活性を有するピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体を提供するものである。

本発明者らは、ピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体を種々合成し、その生理活性について検討したところ、本発明化合物が幅広い殺菌スペクトラムを有し、特にいもち病に対し極めて優れた殺菌活性を有するとともに、有用作物に対して何等の害も及ぼさないことを見だし、本発明を完成した。

[発明の開示]

即ち、本発明は、(1) 一般式 [I]



[式中、Xは水素原子、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₄ハロアルコキシ基、C₂～C₆アルケニルオキシ基、C₂～C₆アルキニルオキシ基、C₁～C₆アルキルチオ基、C₁～C₄ハロアルキルチオ基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、フェ

ニル基（該基は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。）又はフェノキシ基（該基は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基又はハロゲン原子によって置換されてもよい。）を表し、 n は1～4の整数を表し、 R^1 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基又は $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよい。）、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基を表すか、あるいは R^2 と R^3 はこれらが結合している炭素原子と共に5員～7員環のシクロアルキル基（該基は $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよい。）を形成し、 Q は $C_2 \sim C_6$ アルキル基、エチニル基、基- COR^4 （ R^4 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基（該基はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されてもよい。）又は $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基を表す。）又は基- $CH(OH)R^5$ （ R^5 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基（該基はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されてもよい。）又は $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基を表す。）を表し、 A は酸素原子又は硫黄原子を表す。]にて示されるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体。

（2）これらのピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤である。

まず、本明細書において用いられる用語について、以下説明する。なお、本明細書における、例えば「 $C_1 \sim C_6$ 」等の表記は、これに続く置換基の炭素数が、この場合では1乃至6であることを示している。

$C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基等を挙げるができる。

$C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基とは、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$C_3 \sim C_6$ シクロアルキル $C_1 \sim C_6$ アルキル基とは、例えばシクロプロピルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基等を挙げることができる。

$C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基とは、ハロゲン原子によって置換された、直鎖または分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブromoメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。

ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を示す。

$C_1 \sim C_6$ アルコキシ基とは、直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

$C_2 \sim C_6$ アルケニルオキシ基とは、直鎖又は分岐鎖状のアルケニルオキシ基を示し、例えばアリルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基等を挙げることができる。

$C_2 \sim C_6$ アルキニルオキシ基とは、直鎖又は分岐鎖状のアルキニルオキシ基を示し、例えば2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基等を挙げることができる。

$C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基とは、ハロゲン原子によって置換された、直鎖又は分岐鎖状のアルコキシ基を示し、例えばフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基等を挙げることができる。

$C_1 \sim C_6$ アルキルチオ基とは、直鎖又は分岐鎖状のアルキルチオ基を示し、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-

ブチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基等を挙げることができる。

C₁～C₄ハロアルキルチオ基とは、ハロゲン原子によって置換された、直鎖又は分岐鎖状のアルキルチオ基を示し、例えばフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基等を挙げることができる。

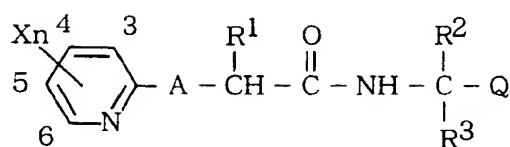
一般式〔I〕で表される本発明化合物の中には、分子内に1個又は2個以上の不斉炭素原子を有しているものもあり、そのような化合物には光学異性体が存在する。純粋な個々のジアステレオマー、エナンチオマー及びこれらの混合物も本発明化合物に含まれる。

一般式〔I〕で表される本発明化合物の好ましい化合物としては、Xがメチル基、トリフルオロメチル基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子でR¹が水素原子、メチル基又はエチル基で、R²が水素原子、メチル基、エチル基又は*n*-プロピル基で、R³がメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基またはジクロロメチル基で、Qがエチニル基、アセチル基、プロピオニル基、シクロプロピルカルボニル基又は1-ヒドロキシエチル基である化合物を挙げることができる。

次に、一般式〔I〕で表される本発明化合物の具体例を表1～表6に示すが、これらに限られるものではない。

表中の記号はそれぞれ以下の意味を示す。Meとはメチル基を示し、Etとはエチル基を示し、Prとは*n*-プロピル基を示し、Pr-*i*とはイソプロピル基を示し、Buとは*n*-ブチル基を示し、Bu-*i*とはイソブチル基を示し、Bu-*t*とは*tert*-ブチル基を示し、Pr-*cyc*とはシクロプロピル基を示し、Pen-*cyc*とはシクロペンチル基を示し、Phとはフェニル基を示す。また、例えばPh(4-Cl)とは4-クロロフェニル基を示す。

(表 1)



X_n	A	R^1	R^2	R^3	Q
H	O	Me	Me	Bu-t	COMe
H	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 4, 5, 6-Cl ₄	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 4, 5, 6-Cl ₄	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 4, 5-Cl ₃ , 6-F	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 4, 5-Cl ₃ , 6-F	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 4, 5-Cl ₃	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 4, 5-Cl ₃	O	Me	Et	Et	C≡CH
3, 4, 5-Cl ₃	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3, 4, 5-Cl ₃	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 4, 5-Cl ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 4, 5-Cl ₃	O	Me	Et	Et	COMe
3, 4, 5-Cl ₃	O	Me	Me	Bu-t	COMe
3, 4, 5-Cl ₃	S	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 5-Cl ₂	O	H	Me	Pr-i	COMe
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 5-Cl ₂	O	Et	Me	Pr-i	COMe
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Me	COEt
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Me	COPr
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Me	COPr-cyc
3, 5-Cl ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 5-Cl ₂	O	Me	Et	Et	C≡CH
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3, 5-Cl ₂	O	Me	Et	Et	COMe
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Bu-t	COMe
3, 5-Cl ₂	S	Pr-cyc	Et	Et	COMe
3, 5-Cl ₂	S	CHF ₂	Et	Et	COMe
3, 5-Cl ₂	S	Me	Me	CHCl ₂	COMe

(表 2)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
3,5-Cl ₂	S	Me	Me	Pr-cyc	COMe
3,5-Cl ₂	O	Me	-(CH ₂) ₄ -		COMe
3,5-Cl ₂	O	Me	-(CH ₂) ₅ -		COMe
3,5-Cl ₂	O	Pr	Me	Me	COMe
3,5-Br ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,5-Br ₂	O	Me	Et	Et	C≡CH
3,5-Br ₂	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3,5-Br ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Br ₂	O	Me	Et	Et	COMe
3,5-Br ₂	O	Me	Me	Bu-t	COMe
3,5-Br ₂ , 4-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,5-Br ₂ , 4-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Cl ₂ , 4-NH ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Cl ₂ , 4-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,5-Cl ₂ , 4-Me	O	Me	Et	Et	C≡CH
3,5-Cl ₂ , 4-Me	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3,5-Cl ₂ , 4-Me	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,5-Cl ₂ , 4-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Cl ₂ , 4-Me	O	Me	Et	Et	COMe
3,5-Cl ₂ , 4-Me	O	Me	Me	Bu-t	COMe
3,5-Cl ₂ , 4-Me	S	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Br ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,5-Br ₂ , 6-Me	O	Me	Et	Et	C≡CH
3,5-Br ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3,5-Br ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Br ₂ , 6-Me	O	Me	Et	Et	COMe
3,5-Br ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Bu-t	COMe
3,5-Br ₂ , 6-Me	S	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Cl ₂ , 6-Et	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3,5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Et	Et	COMe
3,5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Bu-t	COMe
3,5-Cl ₂ , 6-Me	S	Me	Me	Pr-i	COMe



(表 3)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Et	Et	C≡CH
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Et	Bu-t	COMe
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Et	Et	COMe
4, 5-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-Br, 5-Me	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-Br, 5-Me	0	Me	Et	Et	C≡CH
3-Br, 5-Me	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3-Br, 5-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Br, 5-Me	0	Me	Et	Et	COMe
3-Br, 5-Me	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-CF ₃ , 5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-CF ₃ , 5-Cl	0	Me	Et	Et	C≡CH
3-CF ₃ , 5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3-CF ₃ , 5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-CF ₃ , 5-Cl	0	Me	Et	Et	COMe
3-CF ₃ , 5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-CF ₃ , 5-Cl	S	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-Br	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Et	Et	C≡CH
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3-Cl, 5-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Et	Et	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	H	Me	Pr-i	C≡CH
3-Cl, 5-CF ₃	0	H	Me	Bu-t	C≡CH
3-Cl, 5-CF ₃	0	H	Et	Et	C≡CH
3-Cl, 5-CF ₃	0	H	Me	Pr-i	COMe

(表 4)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
3-Cl, 5-CF ₃	0	H	Me	Bu-t	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	H	Et	Et	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	-(CH ₂) ₄ -		COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	-(CH ₂) ₅ -		COMe
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COEt
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COPr
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COPr-cyc
3-Cl, 5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COCH ₂ Cl
3-Cl, 5-CF ₃	S	Me	Et	Et	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	S	Me	Me	Bu-t	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	S	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-Me	0	Me	Et	Et	COMe
3-Cl, 5-Me	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-CN	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Me, 5-Br	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-Me, 5-Br	0	Me	Et	Et	C≡CH
3-Me, 5-Br	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3-Me, 5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-Me, 5-Cl	0	Me	Et	Et	C≡CH
3-Me, 5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
3-Me, 5-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Me, 5-Br	0	Me	Et	Et	COMe
3-Me, 5-Br	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-Me, 5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Me, 5-Cl	0	Me	Et	Et	COMe
3-Me, 5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	COMe
3-NO ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-NO ₂ , 4-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-NO ₂ , 5-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-NO ₂ , 5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3-NO ₂ , 6-OMe	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4-Ph	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4-Ph (4-Me)	0	Me	Me	Me	COMe

(表 5)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
4-Ph (4-OMe)	0	Me	Me	Me	COMe
4-Ph (4-Cl)	0	Me	Me	Me	COMe
4-Ph (4-CF ₃)	0	Me	Me	Me	COMe
4-OPh	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4-OPh (4-Me)	0	Me	Me	Bu	COMe
4-OPh (4-OMe)	0	Me	Me	Bu-i	COMe
4-OPh (4-Cl)	0	Me	Me	Me	COMe
4-OPh (4-CF ₃)	0	Me	Me	Me	COMe
4, 6- (CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
4-Ph	0	Et	Me	Pr-i	COMe
5-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-CF ₃	0	Me	Me	CH ₂ CH=CH ₂	COMe
5-CF ₃	0	Me	Me	Pen-cyc	COMe
5-CF ₃	0	Me	Me		COMe
5-CF ₃	0	Me	Me		COMe
5-CF ₃	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
5-CF ₃	0	Me	Et	Et	C≡CH
5-CF ₃	0	Me	Me	Bu-t	COMe
5-CF ₃	0	Me	Et	Et	COMe
5-CF ₃	0	Me	Me	CH ₂ Pr-cyc	COMe
5-OCH ₂ CH=CH ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-OCH ₂ C≡CH	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-OCHF ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-OCHF ₂	0	Me	Et	Et	COMe
5-OCHF ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
5-OCHF ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
5-SCHF ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-SCHF ₂	0	Me	Et	Et	COMe

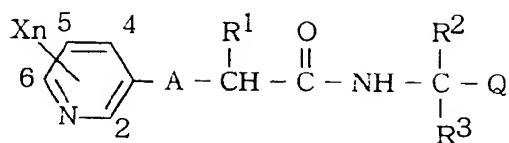
(表 6)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
5-SCHF ₂	O	Me	Me	Bu-t	COMe
5-SCHF ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
5-SMe	O	Me	Me	Pr-i	COMe
5-Cl	O	Me	Me	Pr-i	COMe
5-Cl	O	Me	Et	Et	COMe
5-Cl	O	Me	Me	Bu-t	COMe
5-Cl	S	Me	Me	Pr-i	COMe
5-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe
6-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe
6-Ph	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 5-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 5-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
4-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 5-(CF ₃) ₂ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 5-(CF ₃) ₂ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	COMe
5-CF ₃ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
5-CF ₃ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3-CN	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
5-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
4-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3, 5-(CF ₃) ₂ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-CF ₃ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3-CN	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
6-F	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH
6-F	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3, 5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-Br, 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe
3-Cl, 5-CF ₃	O	H	Me	Bu-t	CH(OH)Me

(表 7)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
3-NO ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3,6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
3,6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
3,6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Et	Et	Et
3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	Et
3,5-Cl ₂ ,4-Me	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3,5-Cl ₂ ,4-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3,5-Cl ₂	0	Me	Et	Et	Et
3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Et

(表 8)



Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
2-Br	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2-Br	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2-Cl	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2-Cl, 6-Br	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2-Cl, 6-Br	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2-Cl, 6-Br	0	Me	Et	Et	C≡CH
2-Cl, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2-Cl, 6-Me	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2-Cl, 6-Me	0	Me	Et	Et	C≡CH
2, 6-Br ₂	0	H	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-Br ₂	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-Br ₂	0	Me	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)-	C≡CH	C≡CH
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2, 6-Cl ₂	0	Me	Et	Et	C≡CH
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-Cl ₂	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2-I, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2-I, 6-Me	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
6-Ph	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
6-Ph	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH
H	0	Me	Me	Bu-t	COMe
H	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-Br	0	Me	Me	Bu-t	COMe

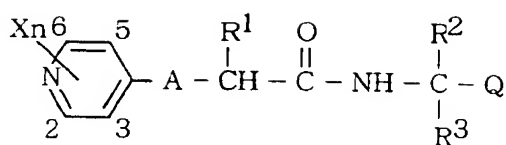
(表 9)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-Cl	0	Me	Me	Bu-t	COMe
5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2-Cl, 6-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-Cl, 6-Br	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2-Cl, 6-Br	0	Me	Et	Et	COMe
2-Cl, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-Cl, 6-Me	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2-Cl, 6-Me	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-Br ₂	0	H	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Br ₂	0	Et	Me	Pr-i	COMe
2, 6-(OMe) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	COEt
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	COPr-cyc
2, 6-Br ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	-(CH ₂) ₄ -		COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	-(CH ₂) ₅ -		COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Et	Bu-t	COMe
2, 6-Cl ₂	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Cl ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
2-I, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-I, 6-Me	0	Me	Me	Bu-t	COMe
6-Ph	0	Me	Me	Pr-i	COMe
6-Ph	S	Me	Me	Pr-i	COMe
6-Me	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-NO ₂ , 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-NO ₂ , 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me

(表 10)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
5-Cl	0	Me	Et	Et	Et
5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	Et
5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
6-OMe	0	Me	Me	Pr-i	COMe
6-OMe	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
2, 5-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 5-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-Br	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-Br, 6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
5-Br, 6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
5-Br	0	Me	Me	Bu-t	COMe
5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	CH(OH)Me
5-Br	0	Me	Me	Bu-t	CH(OH)Me

(表 1 1)



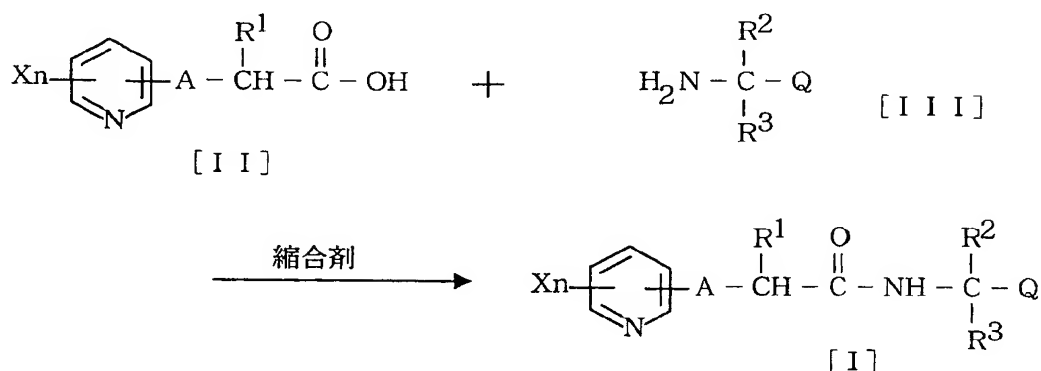
Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
H	0	Me	Me	Bu-t	COMe
H	S	Me	Me	Bu-t	COMe
2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COCF ₃
2-Cl	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2-Cl	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2, 6-Br ₂	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-(OMe) ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2, 6-Cl ₂	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-Cl ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Me	COEt
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Me	COPr
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Me	COPr-cyc
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Et	Et	COMe
2, 6-(CF ₃) ₂	S	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH
2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Bu-t	C≡CH
2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Bu-t	COMe
2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe
2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me

(表 1 2)

Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q
2, 6-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
2, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Et
2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me
2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Et

一般式 [I] で示される本発明化合物は、例えば以下に示す製造法に従って製造することができる。

製造法 1



(式中、R¹、R²、R³、Q、X、n及びAは前記と同じ意味を表す。)

本発明化合物 [I] は、一般式 [I I] で表されるピリジルオキシ (チオ) アルカン酸誘導体を、必要な場合には触媒及び／又は塩基の存在下に、縮合剤を用いて一般式 [I I I] で表されるアミン類と反応させることにより製造することができる。この反応は通常、溶媒中で行なわれる。使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン又はジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、

メチルイソプロピルケトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル又は酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、又はジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド又はスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、あるいはこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

縮合剤としては、例えば1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド・塩酸塩、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、カルボニルジイミダゾール、2-クロロ-1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド等が挙げられる。

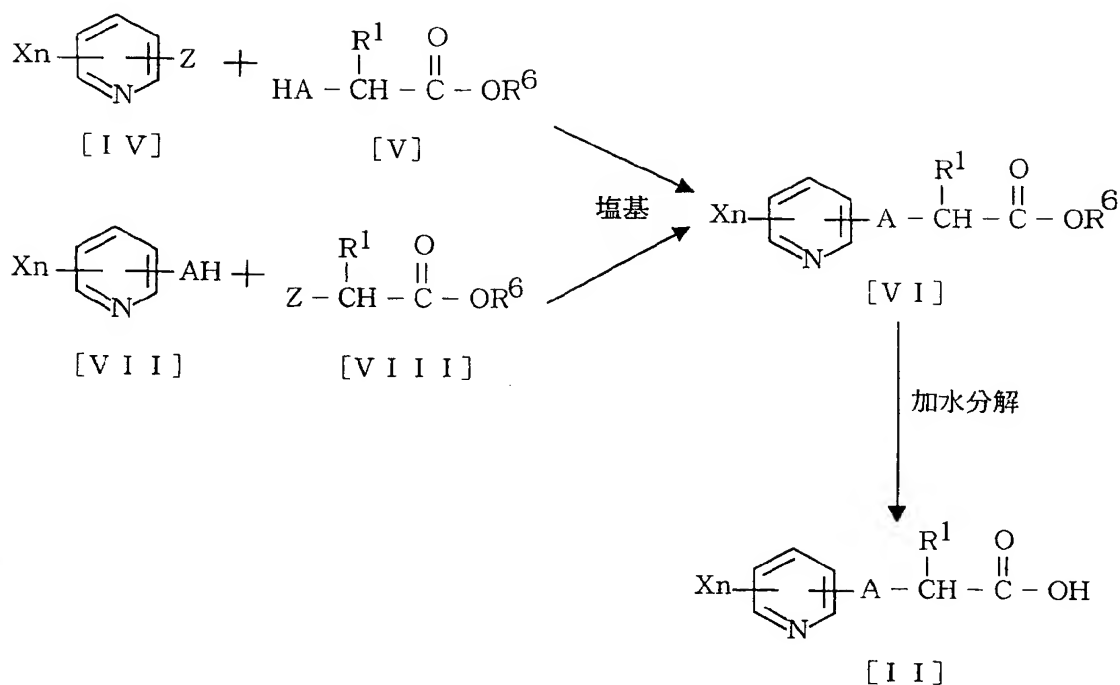
触媒としては、例えば4-ジメチルアミノピリジン、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

塩基としては、この型の反応に一般的に用いられるものを使用できる。例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、又はトリエチルアミン、トリメチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、N-メチルピペリジン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン(DBN)又は1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン(DBU)等の有機塩基等が挙げられ、好ましくはトリエチルアミン、ピリジン、N-メチルピペリジン等の第三級アミン類が挙げられる。

反応温度は、-50℃～150℃の範囲、好ましくは0℃～100℃の範囲において行われる。反応時間は1～30時間が好ましい。

次に、この製造法で使用する原料化合物の製造法を説明する。

まず、一般式[I I]で表される化合物は、例えば以下に示す製造法に従って製造することができる。



(式中、 R^1 、X、n及びAは前記と同じ意味を表し、 R^6 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基を表し、Zはハロゲン原子等の脱離基を表す。)

一般式 [I I] で表されるピリジルオキシ (チオ) アルカン酸誘導体は、例えば一般式 [I V] 又は [V I I] で表されるピリジン誘導体を塩基の存在下に一般式 [V] 又は [V I I I] で表されるアルカン酸エステル誘導体と反応させ一般式 [V I] で表されるピリジルオキシ (チオ) アルカン酸エステル誘導体に導き、その後にピリジルオキシ (チオ) アルカン酸エステル誘導体を加水分解することにより製造することができる。

上記反応式中、一般式 [I V] 又は [V I I] で表されるピリジン誘導体と一般式 [V] 又は [V I I I] で表されるエステル誘導体との反応は通常、溶媒中で行なわれる。使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン又はジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン等の

エーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル又は酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、又はジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド又はスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、あるいはこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

塩基としては、この型の反応に一般的に用いられるものが使用できる。例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム又は水素化カリウム等の無機塩基、又はトリエチルアミン、トリメチルアミン、N, N-ジメチルアニリン又はピリジン等の有機塩基等が挙げられる。

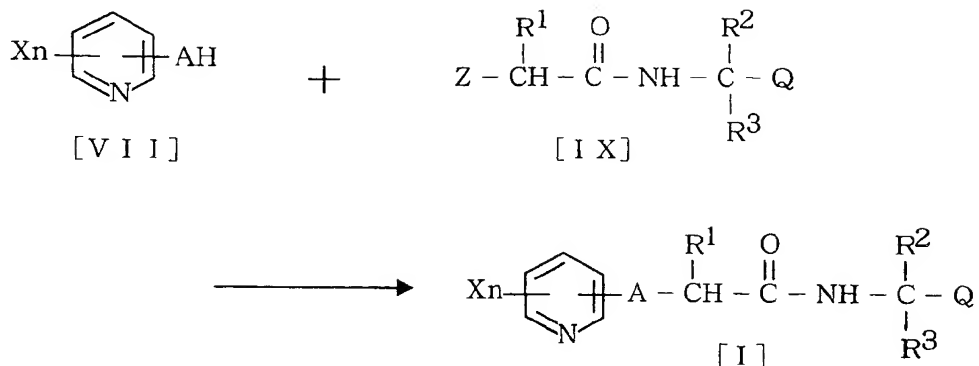
反応温度は、 -50°C ～ 150°C の範囲、好ましくは 0°C ～ 100°C の範囲において行われる。反応時間は1～30時間が好ましい。

また、一般式〔V I〕で表されるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸エステル誘導体を酸又はアルカリ存在化で加水分解して一般式〔I I〕で表されるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸誘導体を得る反応は通常、溶媒中で行なわれる。使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えば水、メタノール、エタノール又は2-プロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル類、又はアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン類、あるいはこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

一般式〔I I I〕で表される化合物は、公知の方法〔例えば、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、パーキン・トランザクションズ、1 (Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 1)、第8巻、第1645頁（1985年）；ザ・ジャーナル・オブ・オルガニック・ケミストリ (The Journal of Organic Chemistry)、第49巻、第1208頁（1984年）に記載の方法〕あるいはそれに準じた方法で製造する

ことができる。

製造法 2



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q 、 X 、 n 、 A 及び Z は前記と同じ意味を表す。)

本発明化合物 [I] は、一般式 [VI I] で表されるピリジン誘導体を塩基の存在下に、一般式 [IX] で表されるアルカン酸アミド誘導体と反応させることにより製造することができる。この反応は通常、溶媒中で行われる。使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン又はジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル又は酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、又はジメチルスルホキシド、 N 、 N -ジメチルホルムアミド又はスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、あるいはこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

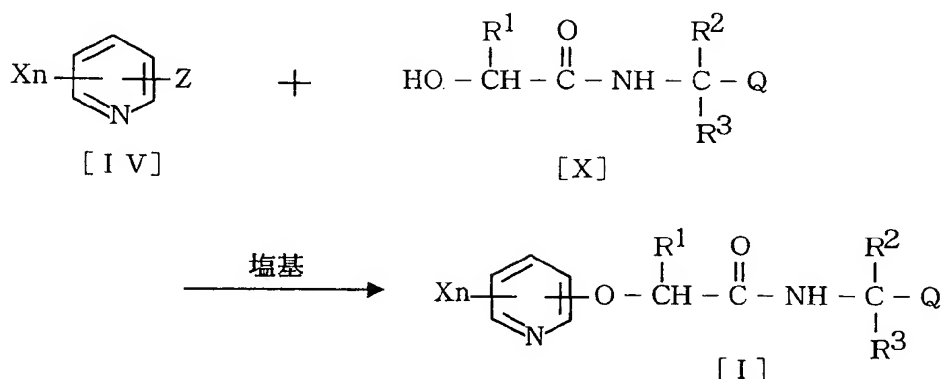
塩基としては、この型の反応に一般的に用いられるものが使用できる。例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム又は水素化カリウム等の無機塩基、又はトリエチルアミン、トリメチルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン又はピリジン等の有機塩

基等が挙げられる。

反応温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲において行われる。反応時間は1～30時間が好ましい。

この反応において一般式〔IX〕で表される化合物は、例えばハロゲン化アルカン酸ハライド類と一般式〔III〕で表されるアミン誘導体とを反応させることで製造することができる。

製造法3



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、Q、X、n及びZは前記と同じ意味を表す。)

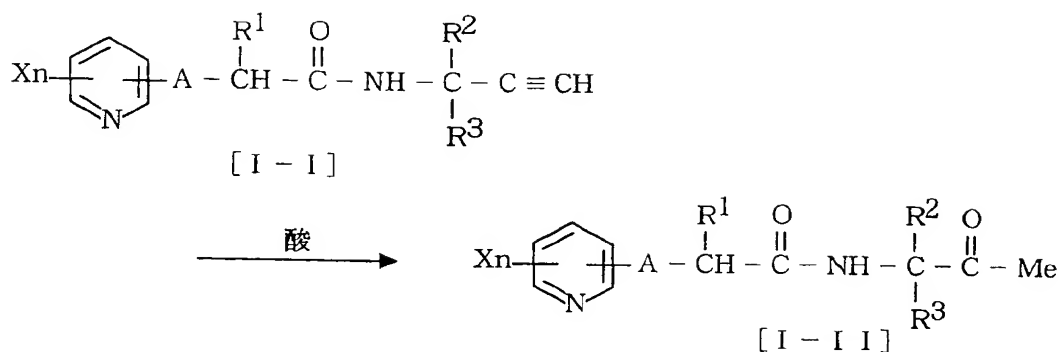
本発明化合物〔I〕は、一般式〔IV〕で表されるピリジン誘導体を塩基の存在下に、一般式〔X〕で表されるアルカン酸アミド誘導体と反応させることにより製造することができる。この反応は通常、溶媒中で行われる。使用できる溶媒としては、製造法2と同様な反応を阻害しない溶媒であればよい。

塩基としては、製造法2と同様に一般的に用いられるものを使用できる。

反応温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲において行われる。反応時間は1～30時間が好ましい。

この反応において一般式〔X〕で表される化合物は、例えば、一般式〔IX〕で表されるハロゲン化アルカン酸アミド誘導体と酢酸ナトリウムとを反応させて得られるアセトキシアルカン酸アミド誘導体を脱アシル化することで製造することができる。

製造法4



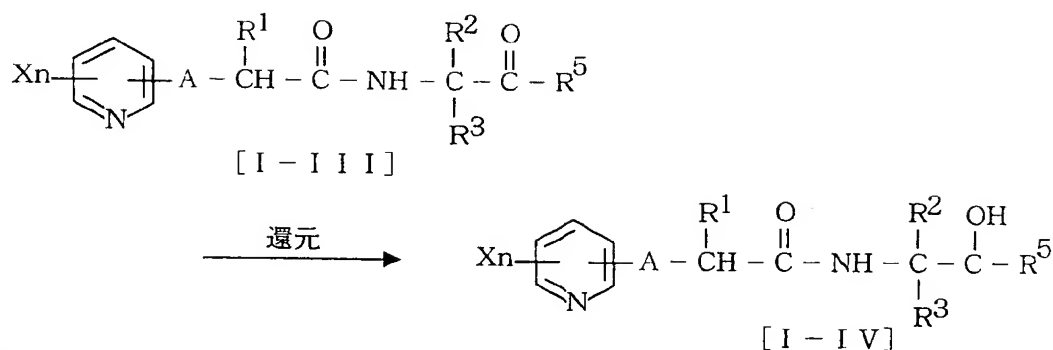
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、X、n及びAは前記と同じ意味を表す。)

本発明化合物 [I - I I] は一般式 [I - I] で表されるピリジルオキシ (チオ) アルカン酸アミド誘導体を、酸の存在下に水和反応を行うことにより製造することができる。この反応は無溶媒、又は溶媒中に行なわれる。使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル又は酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル又はプロピオニトリル等のニトリル類、又はジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド又はスルホラン等の非プロトン性極性溶媒、あるいはこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

酸としては、例えば硫酸、塩酸、ギ酸等が挙げられる。

反応温度は、 0°C ～ 150°C の範囲、好ましくは 20°C ～ 100°C の範囲において行われる。反応時間は1～10時間が好ましい。

製造法5



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、X、n及びAは前記と同じ意味を表す。)

本発明化合物 [I - I V] は、一般式 [I - I I I] で示されるピリジルオキシ(チオ)アルカン酸アミド誘導体を還元剤と反応させることにより製造することができる。この反応は通常、溶媒中で行われる。使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類又は、水とアルコール類との混合溶媒を用いることができる。

還元剤としては、この型の反応に一般的に用いられるものが使用できる。例えば、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、トリアルキル水素化ホウ素リチウム、トリアルキル水素化ホウ素ナトリウム又はシアノ水素化ホウ素ナトリウム等が挙げられ、好ましくは水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。

反応温度は、 $-70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $-20^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲において行われる。反応時間は1～30時間が好ましい。

[発明を実施するための最良の形態]

次に、本発明化合物の製造法を具体的に説明する。

(製造例1) 2-(4, 5-ジトリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)

—N—（1—イソプロピル—1—メチル—2—オキソプロピル）プロピオンアミド（化合物番号A—10）の製造

ジクロロメタン50mlに2—（4，5—ジトリフルオロメチルピリジン—2—イルオキシ）プロピオン酸1.0g、1—エチル—3—（3—ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド・塩酸塩1.1gを加えた。室温で30分間攪拌後、3—アミノ—3，4—ジメチル—2—ペンタノン・塩酸塩0.8g、トリエチルアミン0.5gを加えた。この混合物を室温で12時間攪拌し、水にあけ、ジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、ジクロロメタンを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.5gを得た。融点127～130℃

〈参考例1—a〉メチル 2—（4，5—ジトリフルオロメチルピリジン—2—イルオキシ）プロピオネートの製造

60%水素化ナトリウム1.1gをヘキサンで洗浄し、テトラヒドロフラン50mlに懸濁した。この懸濁液に乳酸メチル2.9gを氷冷下で滴下した。室温で1時間攪拌後、2—クロロ—4，5—ジトリフルオロメチルピリジン5.8gを滴下した。この混合物を室温で3時間攪拌し、水にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去し、油状の目的物7.2gを得た。

〈参考例1—b〉2—（4，5—ジトリフルオロメチルピリジン—2—イルオキシ）プロピオン酸の製造

ジオキサン50mlにメチル 2—（4，5—ジトリフルオロメチルピリジン—2—イルオキシ）プロピオネート7.2gを溶解した。この溶液に水酸化ナトリウム1.2gを水20mlに溶解したものを滴下した。この混合物を室温で10時間攪拌し、水にあけ、クエン酸で酸性にし、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去した。残渣をヘキサンで洗浄し、目的物4.9gを得た。融点106～109℃

〈製造例2〉2—（3—クロロ—5—トリフルオロメチルピリジン—2—イルオキシ）—N—（1，1—ジエチル—2—オキソプロピル）プロピオンアミド（化合物番号A—3）の製造

アセトニトリル 40 ml に 2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)-N-(1,1-ジエチル-2-プロピニル)プロピオンアミド 0.7 g、10%塩酸 10 ml を加えた。この混合物を室温で 3 時間攪拌し、水にあけ、炭酸水素ナトリウムで中性にし、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去した。残渣をヘキサンで洗浄し、目的物 0.6 g を得た。融点 132~135℃

〈製造例 3〉 2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)-N-(1,1-ジエチル-2-プロピニル)プロピオンアミド (化合物番号 A-2) の製造

テトラヒドロフラン 20 ml に 2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)プロピオン酸 1.0 g を溶解し、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド・塩酸塩 1.1 g を加えた。室温で 30 分間攪拌後、1,1-ジエチル-2-プロピニルアミン 0.4 g を加えた。この混合物を室温で 3 時間攪拌し、水にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.0 g を得た。融点 105~106℃

〈製造例 4〉 2-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルチオ)-N-(1-イソプロピル-1-メチル-2-オキソプロピル)プロピオンアミド (化合物番号 A-16) の製造

60%水素化ナトリウム 0.3 g をヘキサンで洗浄し、ジメチルホルムアミド 20 ml に懸濁した。この懸濁液に 3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メルカプトピリジン 1.5 g を滴下した。室温で 1 時間攪拌後、N-(1-イソプロピル-1-メチル-2-オキソプロピル)-2-ブロモプロピオンアミド 1.7 g を滴下した。この混合物を室温で 2 時間攪拌し、水にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1.3 g を得た。融点 114~117℃

〈製造例 5〉 2-(3,5-ジクロロピリジン-2-イルオキシ)-N-(1-

イソプロピル-1-メチル-2-オキソプロピル) プロピオンアミド (化合物番号A-8) の製造

テトラヒドロフラン30mlにN-(1-イソプロピル-1-メチル-2-オキソプロピル)-2-ヒドロキシプロピオンアミド0.7gを溶解した。この溶液に60%水素化ナトリウム0.15gを加えた。室温で30分攪拌後、2,3,5-トリクロロピリジン0.7gを加えた。この混合物を室温で6時間攪拌し、水にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物1.0gを得た。融点123~125℃

〈製造例6〉 2-(2-ヨード-6-メチルピリジン-3-イルオキシ)-N-(1-イソプロピル-1-メチル-2-プロピニル) プロピオンアミド (化合物番号B-1) の製造

60%水素化ナトリウム0.2gをヘキサンで洗浄し、ジメチルホルムアミド20mlに懸濁した。この懸濁液に2-ヨード-6-メチル-3-ピリジノール1.0gを滴下した。室温で1時間攪拌後、N-(1-イソプロピル-1-メチル-2-プロピニル)-2-ブロモプロピオンアミド1.1gを滴下した。この混合物を室温で4時間攪拌し、水にあけ、ジエチルエーテルで抽出した。ジエチルエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、ジエチルエーテルを留去した。残渣をヘキサンで洗浄し、目的物0.8gを得た。融点133~136℃

〈製造例7〉 2-(2,6-ジトリフルオロメチルピリジン-4-イルオキシ)-N-(1-イソプロピル-1-メチル-2-オキソプロピル) プロピオンアミド (化合物番号C-2) の製造

アセトニトリル40mlに2-(2,6-ジトリフルオロメチルピリジン-4-イルオキシ)-N-(1-イソプロピル-1-メチル-2-プロピニル) プロピオンアミド0.4g、10%塩酸10mlを加えた。この混合物を還流下3時間攪拌し、水にあけ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、酢酸エチルを留去した。残渣をヘキサンで洗浄し、目的物0.4gを得た。融点130~132℃

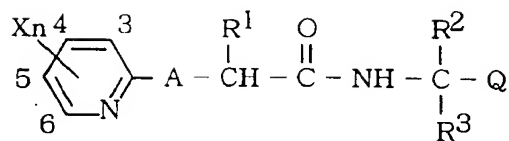
〈製造例 8〉 2 - (3, 5 - ジクロロピリジン - 2 - イルオキシ) - N - (2 - ヒドロキシ - 1 - イソプロピル - 1 - メチルプロピル) プロピオンアミド (化合物番号 A - 37) の製造

メタノール 20 ml に 2 - (3, 5 - ジクロロピリジン - 2 - イルオキシ) - N - (1 - イソプロピル - 1 - メチル - 2 - オキソプロピル) プロピオンアミド 0.35 g を溶解した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウム 0.04 g を氷冷下で加えた。室温で 1 時間攪拌した後、水にあげ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、酢酸エチルを留去し、目的物 0.6 g を得た。屈折率 1.5304 (20℃)

製造例 1 ~ 8 に示した方法に準じて製造した本発明化合物の実施例を上の製造例で示した化合物とともに表 13 ~ 表 18 に示す。

なお、異性体 A とはジアステレオマー A、異性体 B とはジアステレオマー B をそれぞれ表し、異性体 M とはジアステレオマー混合物を表す。ジアステレオマー A とはシリカゲルカラムクロマトグラフィー又は高速液体クロマトグラフィー等によって分離された低極性のジアステレオマーを示し、ジアステレオマー B とは同様に分離された高極性のジアステレオマーを示す。

(表 13)



化合物 番号	Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q	融点 (°C) 又は 屈折率(n _D ²⁰)	異 性 体
A-1	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe	126-127	M
A-2	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Et	Et	C≡CH	105-106	
A-3	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Et	Et	COMe	132-135	
A-4	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH	1.4831	M
A-5	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Me	Bu-t	COMe	138-141	M
A-6	3, 5-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	95-97	M
A-7	3, 5-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	115-118	M
A-8	3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	123-125	M
A-9	3-CF ₃ , 5-Cl	O	Me	Me	Pr-i	COMe	126-128	M
A-10	4, 5-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	127-130	M
A-11	3, 5-Cl ₂	O	Me	Et	Et	C≡CH	80-82	
A-12	3, 5-Cl ₂	O	Me	Et	Et	COMe	131-134	
A-13	3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH	71-74	M
A-14	3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Bu-t	COMe	83-86	M
A-15	3-Cl, 5-CF ₃	S	Me	Me	Pr-i	C≡CH	1.5192	M
A-16	3-Cl, 5-CF ₃	S	Me	Me	Pr-i	COMe	114-117	M
A-17	3-Cl, 5-CF ₃	O	H	Me	Pr-i	COMe	149-152	
A-18	5-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe	104-105	M
A-19	4, 6-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	117-119	M
A-20	4, 6-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	150-151	B
A-21	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe	136-138	A
A-22	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe	158-160	B
A-23	3-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	42-45	M
A-24	3-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe	128-130	M
A-25	4-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	89-92	M
A-26	4-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	COMe	110-111	M
A-27	3, 5-(CF ₃) ₂ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	125-128	M

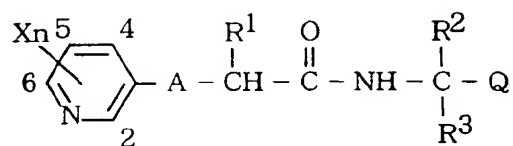
(表 1 4)

化合物 番号	Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q	融点 (°C) 又 屈折率(n _D ²⁰)	異 性 体
A-28	3, 5-(CF ₃) ₂ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	COMe	134-136	M
A-29	5-CF ₃ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	129-131	M
A-30	5-CF ₃ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	COMe	135-138	M
A-31	3-CN	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	97-100	M
A-32	3-CN	O	Me	Me	Pr-i	COMe	162-165	M
A-33	5-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	73-76	M
A-34	5-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	91-94	M
A-35	5-CF ₃	O	Me	Me	Bu-t	C≡CH	1. 4789	M
A-36	5-CF ₃	O	Me	Me	Bu-t	COMe	127-130	M
A-37	3, 5-Cl ₂	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 5304	M
A-38	3-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 4777	M
A-39	4-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 4781	M
A-40	3, 5-(CF ₃) ₂ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 4624	M
A-41	5-CF ₃ , 6-Cl	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 4861	M
A-42	3-CN	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 5189	M
A-43	5-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 5299	M
A-44	5-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	1. 5051	M
A-45	6-F	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	94-97	M
A-46	6-F	O	Me	Me	Pr-i	COMe	92-93	M
A-47	3, 5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	80-83	M
A-48	3, 5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe	127-130	M
A-49	3, 5-Cl ₂ , 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 5197	M
A-50	5-Br, 6-Me	O	Me	Me	Pr-i	COMe	133-135	M
A-51	3-Me, 5-Br	O	Me	Me	Pr-i	COMe	134-136	M
A-52	3-Cl, 5-CF ₃	O	H	Me	Bu-t	C≡CH	72-75	
A-53	3-Cl, 5-CF ₃	O	H	Me	Bu-t	COMe	130-133	
A-54	3-Cl, 5-CF ₃	O	H	Me	Bu-t	CH(OH)Me	109-112	B
A-55	3-Cl, 5-CF ₃	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	101-103	M
A-56	3-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	COMe	154-157	M
A-57	3-NO ₂	O	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1. 5143	M
A-58	3, 6-(CF ₃) ₂	O	Me	Me	Pr-i	C≡CH	63-66	M

(表 15)

化合物 番号	Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q	融点 (°C) 又は 屈折率(n _D ²⁰)	異 性 体
A-59	3,6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe	132-135	M
A-60	3,6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.4469	M
A-61	3,5-Br ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe	134-137	M
A-62	3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Et	Et	Et	137-140	
A-63	3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	Et	113-116	M
A-64	3,5-Cl ₂ ,4-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe	172-175	M
A-65	3,5-Cl ₂ ,4-Me	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5239	M
A-66	3-Cl,5-CF ₃	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	85-88	M
A-67	3,5-Cl ₂	0	Me	Et	Et	Et	121-124	

(表 16)

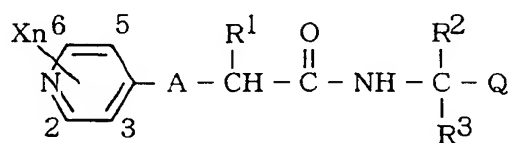


化合物 番号	Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q	融点 (°C) 又は 屈折率(n _D ²⁰)	異 性 体
B-1	2-I, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH	133-136	M
B-2	2-I, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe	アメ状物質	M
B-3	2-Cl, 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe	アメ状物質	M
B-4	2-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe	1.5339	M
B-5	2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe	1.5196	M
B-6	5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe	68-71	M
B-7	6-Me	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH	81-84	M
B-8	6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe	72-75	M
B-9	2-NO ₂ , 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	COMe	103-104	M
B-10	2-NO ₂ , 6-Me	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5203	M
B-11	5-Cl	0	Me	Et	Et	Et	122-124	
B-12	5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	Et	69-71	M
B-13	5-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5252	M
B-14	6-OMe	0	Me	Me	Pr-i	COMe	72-75	M
B-15	6-OMe	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5081	M
B-16	6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe	86-89	M
B-17	6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5239	M
B-18	5, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe	76-78	M
B-19	5, 6-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5339	M
B-20	2, 5-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe	94-96	M
B-21	2, 5-Cl ₂	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5295	M
B-22	5-Br	0	Me	Me	Pr-i	COMe	64-67	M
B-23	5-Br	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5354	M
B-24	5-Br, 6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe	1.5413	M
B-25	5-Br, 6-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5401	M
B-26	5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	COMe	1.5248	M
B-27	5-Br	0	Me	Me	Bu-t	COMe	1.5349	M

(表 17)

化合物 番号	Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q	融点 (°C) 又は 屈折率 (n _D ²⁰)	異 性 体
B-28	5-Cl	0	Me	Me	Bu-t	CH(OH)Me	1.5282	M
B-29	5-Br	0	Me	Me	Bu-t	CH(OH)Me	1.5411	M

(表 18)



化合物 番号	Xn	A	R ¹	R ²	R ³	Q	融点 (°C) 又は 屈折率 (n _D ²⁰)	異 性 体
C-1	2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH	126-128	M
C-2	2, 6-(CF ₃) ₂	0	Me	Me	Pr-i	COMe	130-132	M
C-3	2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Pr-i	C≡CH	92-95	M
C-4	2, 3, 5, 6-Cl ₄	0	Me	Me	Pr-i	COMe	109-112	M
C-5	2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	COMe	1.514	M
C-6	2-Cl	0	Me	Me	Pr-i	CH(OH)Me	1.5181	M

本発明の農園芸用殺菌剤は一般式 [I] で示されるピリジルオキシ (チオ) アルカン酸アミド誘導体を有効成分として含有してなる。本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合には、その目的に応じて有効成分を適当な剤型で用いることができる。通常は有効成分を不活性な液体または固体の担体で希釈し、必要に応じて界面活性剤、その他をこれに加え、粉剤、水和剤、乳剤、粒剤等の製剤形態で使用できる。

好適な担体としては、例えばタルク、ベントナイト、クレー、カオリン、珪藻

土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、消石灰、珪砂、硫安、尿素等の固体担体、2-プロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサノン、メチルナフタレン等の液体担体等があげられる。界面活性剤及び分散剤としては、例えばジナフルメタンスルホン酸塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等があげられる。補助剤としてはカルボキシメチルセルロース等があげられる。これらの製剤を適宜な濃度に希釈して散布するか、または直接施用する。

本発明の農園芸用殺菌剤は茎葉散布、育苗箱施用、土壌施用または水面施用等により使用することができる。有効成分の配合割合は必要に応じ適宜選ばれるが、粉剤及び粒剤とする場合は0.1～20%（重量）、また乳剤及び水和剤とする場合は5～80%（重量）が適当である。

本発明の農園芸用殺菌剤の施用量は、使用される化合物の種類、対象病害、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する剤型などによって変動する。例えば粉剤及び粒剤のようにそのまま使用する場合には、有効成分で10アール当たり0.1g～5kg、好ましくは1g～1kgの範囲から適宜選ぶのがよい。また、乳剤及び水和剤のように液状で使用する場合には、0.1ppm～10,000ppm、好ましくは1～3,000ppmの範囲から適宜選ぶのがよい。

本発明による化合物は上記の施用形態により、藻菌類（Oomycetes）、子囊菌類（Ascomycetes）、不完全菌類（Deuteromycetes）、及び担子菌類（Basidiomycetes）に属する菌に起因する植物病を防除できる。次に具体的な菌名を非限定例としてあげる。シュウドペロノスポラ（*Pseudoperonospora*）属、例えばべと病菌（*Pseudoperonospora cubensis*）、スフェロテカ（*Sphaerotheca*）属、例えばうどんこ病菌（*Sphaerotheca fuliginea*）、ベンチュリア（*Venturia*）属、例えば黒星病菌（*Venturia inaequalis*）、ピリキュラリア（*Pyricularia*）属、例えばいもち病菌（*Pyricularia oryzae*）、ジベレラ（*Gibberella*）属、例えばばか苗病菌（*Gibberella fujikuroi*）、ボトリチス（*Botrytis*）属、例えば灰色かび病菌（*Botrytis cinerea*）、アルタナリア

(*Alternaria*) 属、例えばコマツナ黒すす病菌 (*Alternaria brassicicola*)、リゾクトニア (*Rhizoctonia*) 属、例えば紋枯病菌 (*Rhizoctonia solani*)、パクシニア (*Puccinia*) 属、例えばさび病菌 (*Puccinia recondita*)。

さらに、本発明の化合物は必要に応じて殺虫剤、他の殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料等と混用してもよい。次に本発明の農園芸用殺菌剤の代表的な製剤例をあげて製剤方法を具体的に説明する。以下の説明において「%」は重量百分率を示す。

製剤例 1 粉剤

化合物 (A-1) 2%、珪藻土 5% 及びクレー 93% を均一に混合粉碎して粉剤とした。

製剤例 2 水和剤

化合物 (A-1) 50%、珪藻土 45%、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム 2% 及びリグニンスルホン酸ナトリウム 3% を均一に混合粉碎して水和剤とした。

製剤例 3 乳剤

化合物 (A-1) 30%、シクロヘキサノン 20%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル 11%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 4% 及びメチルナフタリン 35% を均一に溶解して乳剤とした。

製剤例 4 粒剤

化合物 (A-1) 5%、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩 2%、リグニンスルホン酸ナトリウム 5%、カルボキシメチルセルロース 2% 及びクレー 86% を均一に混合粉碎する。この混合物に水 20% を加えて練合し、押出式造粒機を用いて 14~32 メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

[発明の効果]

本発明化合物は、イネいもち病などに対して高い防除効果を有し、しかも、作物に薬害を生ずることなく、残効性、耐雨性に優れるという特徴をも併せ持っているため、農園芸用殺菌剤として有用である。

次に本発明の農園芸用殺菌剤の奏する効果を試験例をあげて具体的に説明する。

試験例 1 イネいもち病予防効果試験

直径7cmの素焼鉢に水稻種子（品種：愛知旭）約15粒ずつ播種し、温室内で2～3週間育成した。第4葉が完全に展開したイネ苗に製剤例2に準じて調製した水和剤を有効成分濃度が500ppmになるように水で希釈し、1鉢当り10ml散布した。風乾後、イネいもち病菌（*Pyricularia oryzae*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに25℃の湿室内に24時間入れた。その後温室内に移し、接種5日後に第4葉の病斑数を調査した。数1により防除価を求め、表19の基準により評価した結果を表20～表23に示した。

（数1）

$$\text{防除価 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \right) \times 100$$

（表19）

評 価	防 除 価
A	100%の防除価
B	100%未満～80.0%以上の防除価
C	80.0%未満～50.0%以上の防除価
D	50.0%未満の防除価

(表 20)

化合物番号	評価
A-1	A
A-2	B
A-3	A
A-4	A
A-5	A
A-6	B
A-7	B
A-8	A
A-9	A
A-10	A
A-11	B
A-12	A
A-13	B
A-14	A
A-15	A
A-16	A
A-17	A
A-18	B
A-19	A
A-20	A
A-23	B
A-24	B
A-25	B
A-26	A
A-27	B
A-28	A
A-29	A
A-30	A
A-31	B
A-32	A
A-33	A
A-34	A

(表 2 1)

化合物番号	評価
A-35	B
A-36	A
A-37	A
A-38	B
A-39	B
A-40	B
A-41	A
A-42	B
A-43	B
A-44	A
A-45	B
A-46	A
A-47	A
A-48	A
A-49	A
A-50	A
A-51	A
A-52	B
A-53	A
A-54	B
A-55	B
A-56	B
A-57	B
A-58	B
A-59	B
A-60	B
A-61	A
A-62	B
A-63	B
A-64	A
A-65	A
A-66	A

(表 2 2)

化合物番号	評価
A-67	B
B-1	B
B-2	B
B-3	A
B-4	B
B-5	B
B-6	A
B-7	B
B-8	B
B-9	B
B-10	B
B-11	B
B-12	A
B-13	B
B-14	B
B-15	B
B-16	A
B-17	B
B-18	A
B-19	B
B-20	A
B-21	A
B-22	A
B-23	A
B-24	A
B-25	B
B-26	A
B-27	A
B-28	B
B-29	B
C-1	B
C-2	A

(表 2 3)

化合物番号	評価
C - 3	A
C - 4	A
C - 5	B
C - 6	B

試験例 2 イネいもち病水面施用試験

直径 9 c m の白磁鉢に 1 . 5 葉期の水稻（品種：愛知旭）稚苗を 3 本ずつ 4 カ所に移植し、温室内で育成した。2 . 5 葉期に製剤例 2 に準じて調製した水和剤を有効成分濃度が 1 0 アールあたり 3 0 0 g になるように鉢に水面施用処理をした。処理 1 0 日後に、イネいもち病菌（*P y r i c u l a r i a o r y z a e*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに 2 5 °C の湿室内に 2 4 時間入れた。その後、温室内に移し、接種 5 日後に接種時の最高位葉の病斑数を調査した。数 1 により防除価を求め、表 1 9 の基準により評価した結果を表 2 4 ～表 2 5 に示した。

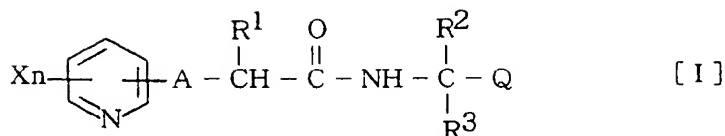
(表 2 4)

化合物番号	評価
A - 1	A
A - 3	A
A - 5	B
A - 8	A
A - 9	A
A - 10	B
A - 12	A
A - 14	B
A - 17	B
A - 18	A
A - 19	B
A - 20	B
A - 26	A
A - 30	A
A - 34	B
A - 36	A
A - 37	A
A - 39	A
A - 41	B
A - 48	A
A - 49	B
A - 50	A
A - 51	A
A - 53	B
A - 54	B
A - 61	B
A - 64	A
A - 65	B
A - 66	A
A - 67	B
B - 3	B
B - 4	B

(表 2 5)

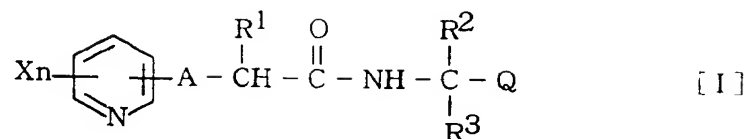
化合物番号	評価
B - 5	B
B - 6	A
B - 18	A
B - 19	B
B - 24	A
B - 25	A
B - 26	B
B - 27	B
C - 2	B

1. 一般式 [I]



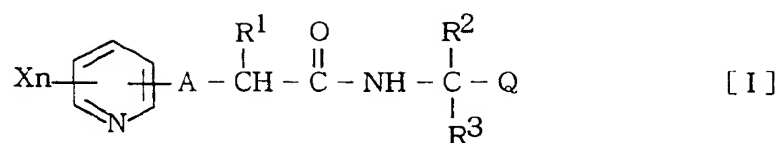
〔式中、Xは水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニルオキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキニルオキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルチオ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルチオ基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基（該基は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。）又はフェノキシ基（該基は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ基又はハロゲン原子によって置換されてもよい。）を表し、nは1～4の整数を表し、 R^1 は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルケニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基によって置換されていてもよい。）、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基を表すか、あるいは R^2 と R^3 はこれらが結合している炭素原子と共に5員～7員環のシクロアルキル基（該基は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基によって置換されていてもよい。）を形成し、Qは $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ アルキル基、エチニル基、基- COR^4 （ R^4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル基（該基はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基によって置換されてもよい。）又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基を表す。）又は基- $\text{CH}(\text{OH})\text{R}^5$ （ R^5 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキル基（該基はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基によって置換されてもよい。）又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル基を表す。）を表し、Aは酸素原子又は硫黄原子を表す。〕にて示されるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体。

2. 一般式 [I]



[式中、XはC₁～C₆アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、C₁～C₄ハロアルコキシ基、C₁～C₄ハロアルキルチオ基、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基（該基はC₁～C₆アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₆アルコキシ基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。）又はフェノキシ基（該基はC₁～C₆アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₆アルコキシ基又はハロゲン原子によって置換されてもよい。）を表し、nは1～4の整数を表し、R¹は水素原子又はC₁～C₆アルキル基を表し、R²及びR³はそれぞれ独立して、C₁～C₆アルキル基、C₂～C₆アルケニル基、C₃～C₆シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はC₁～C₆アルキル基によって置換されていてもよい。）又はC₁～C₄ハロアルキル基を表すか、あるいはR²とR³はこれらが結合している炭素原子と共に5員～7員環のシクロアルキル基（該基はC₁～C₆アルキル基によって置換されていてもよい。）を形成し、QはC₂～C₆アルキル基、エチニル基、基-COR⁴（R⁴はC₁～C₆アルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基（該基はハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基によって置換されてもよい。）又はC₁～C₄ハロアルキル基を表す。）又は基-CH(OH)R⁵（R⁵はC₁～C₆アルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基（該基はハロゲン原子、C₁～C₆アルキル基によって置換されてもよい。）又はC₁～C₄ハロアルキル基を表す。）を表し、Aは酸素原子又は硫黄原子を表す。]にて示されるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体。

3. 一般式 [I]



〔式中、XはC₁～C₆アルキル基、C₁～C₄ハロアルキル基、C₁～C₄ハロアルコキシ基、ハロゲン原子、C₁～C₆アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基を表し、nは1～4の整数を表し、R¹は水素原子又はC₁～C₆アルキル基を表し、R²及びR³はそれぞれ独立して、C₁～C₆アルキル基、C₃～C₆シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はC₁～C₆アルキル基によって置換されていてもよい。）又はC₁～C₄ハロアルキル基を表すか、あるいはR²とR³はこれらが結合している炭素原子と共に5員～7員環のシクロアルキル基（該基はC₁～C₆アルキル基によって置換されていてもよい。）を形成し、Qは基-COR⁴（R⁴はC₁～C₆アルキル基を表す）又はCH(OH)R⁵（R⁵はC₁～C₆アルキル基を表す）を表し、Aは酸素原子又は硫黄原子を表す。〕にて示されるピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体。

4. 請求項1、請求項2又は請求項3に記載のピリジルオキシ（チオ）アルカン酸アミド誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07D213/64, 65, 68, 70, A01N43/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07D213/00-70, A01N43/00-40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-132867, A (SHELL INT RES MIJ BV), 4 June, 1988 (04. 06. 88) & EP, 262393, A & ES, 2043625, T3	1-4
A	JP, 6-306050, A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD), 1 November, 1994 (01. 11. 94) (Family: none)	1-4
A	JP, 9-118659, A (SHELL INT RES MIJ BV), 6 May, 1997 (06. 05. 97) & DE, 3629441, A & ES, 2043625, T3	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 1999 (10. 03. 99)Date of mailing of the international search report
23 March, 1999 (23. 03. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05816

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ° C07D213/64, 65, 68, 70, A01N43/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ° C07D213/00-70, A01N43/00-40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-132867, A (SHELL INT RES MIJ BV) 4. 6月. 1988 (04. 06. 88) &EP, 262393, A &ES, 2043625, T3	1-4
A	JP, 6-306050, A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 1. 11月. 1994 (01. 11. 94) ファミリーなし	1-4
A	JP, 9-118659, A (SHELL INT RES MIJ BV) 6. 5月. 1997 (06. 05. 97) &DE, 3629441, A &ES, 2043625, T3	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 99

国際調査報告の発送日

23.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

印

4 C

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 6439